

污泥热解液与牛粪混合厌氧消化特性研究

杨敏¹, 陈德珍¹, 戴晓虎^{2*} (1. 同济大学机械学院, 热能与环境研究所, 上海 201804; 2. 城市污染控制国家工程研究中心, 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 为处理污泥热解液并利用其中所含的能量, 研究了 250~550℃ 温度下产生的污泥热解液单独厌氧发酵和与牛粪混合厌氧消化的特性。首先研究 250~550℃ 热解液单独厌氧发酵的情况, 发现各温度下热解液可发酵, 且 350℃ 下热解液产气性能相对较好; 但是总体上产气量很少。其次以 250℃ 下的热解液为例, 研究与牛粪在高温[(55±1)℃] 下混合厌氧发酵时不同质量比(5/80, 10/80, 15/80; g/g) 的影响, 发现热解液在一定程度上抑制了牛粪的厌氧发酵, 且热解液的量越大抑制作用越明显。第三步选择最低的热解液添加量比 5/80, 研究热解温度(250~550℃) 对混合物厌氧发酵的影响; 结果表明, 350℃ 下的热解液与牛粪混合厌氧发酵累计产气量最高, 达 116.42mL/g VS, 高于纯牛粪对照组的 110.36mL/g VS; 其他依次是 550℃ 组、450℃ 组和 250℃ 组。另外, 550℃ 组的总挥发性脂肪酸(TVFA) 的初始值最高, 为 1528mg/L, 发酵后降低至 254mg/L, 为最大降幅, 证明污泥热解液中的有机物得到有效降解。因此, 适当热解温度下的污泥热解液可以适量与牛粪进行混合厌氧发酵, 为污泥热解液处理和能源化提供新出路。

关键词: 混合厌氧发酵; 污泥; 热解液; 牛粪; 沼气

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2018)02-0634-09

Anaerobic co-digestion of the sewage sludge pyrolysis liquids and cow dung under thermophilic condition. YANG Min¹, CHEN De-zhen¹, DAI Xiao-hu^{2*} (1. Thermal & Environment Engineering Institute, Tongji University, Shanghai, 201804, China; 2. National Engineering Research Centre for Urban Pollution Control, College of Environmental Science & Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China). *China Environmental Science*, 2018, 38(2): 634-642

Abstract: In order to treat sewage sludge pyrolysis liquid (SS-PL) and recover its energy, the anaerobic digestion of SS-PL produced in the temperature range of 250~550℃ and co-digestion of SS-PL with cow dung (CD) were studied. Firstly, SS-PL produced at 250℃~550℃ were inoculated to verify whether they can be digested. The results showed that SS-PL would produce some biogas; and the SS-PL produced at 350℃ (PL350) had the highest biogas yield; but for all of the SS-PLs their biogas yields are very little. Therefore, SS-PL produced at 250℃ (PL250) was adopted as an example to mix with CD by different mass ratio (5/80, 10/80, 15/80; g/g) for co-digestion at (55±1)℃; and it has been found that PL250 inhibited the anaerobic digestion of CD; the higher the PL250/CD mass ratio, the more serious the inhibitory effect was. Then in the next step, SS-PLs produced at four different pyrolysis temperatures (PL250, PL350, PL450 and PL550) were mixed with CD respectively by ratio of 5/80 and subjected to anaerobic digestion under 55±1℃ to check the influence of pyrolysis temperature. The results showed that the biogas generation from the mixture of PL350 and CD was the highest (116.42mL/g VS), it was even higher than that of the controlled group (CD alone), which was 110.36mL/g VS, the followed sequences are mixtures added with PL550, PL450 and PL250 respectively. In addition, the total volatile fatty acid (TVFA) in the mixture group of PL550/CD was the highest in the beginning (1528mg/L), but reduced to 254mg/L after digestion, proving that the organic matter in SS-PLs was effectively decomposed. Generally SS-PL produced at an appropriate temperature can be co-digested with CD at a suitable blending ratio, providing a new alternative for its disposal and energy recovery.

Key words: anaerobic co-digestion; sewage sludge; pyrolysis liquids; cow dung; biogas

收稿日期: 2017-08-03

基金项目: 国家 863 课题(2012AA063504)

* 责任作者, 教授, daixiaohu@tongji.edu.cn

污泥热解是一种正在快速发展的污泥减量化、无害化和资源化处置方式,是指将污泥在无氧的中低温加热条件下(350~700℃)分解为不凝气体、可凝结挥发性物质(包括水,水溶性有机物和不溶于水的有机物)和半焦三相产物的过程^[1-2]。其中,不凝气体的热值较高,可以作为燃气利用;半焦具有孔状结构,可作为廉价的吸附剂或催化剂^[3]。可凝挥发性物质冷凝形成的热解液,成分复杂,质量接近污泥干质量的 1/3,理论上经处理后可做化工原料和燃料,但是由于往往和大量的水蒸汽一起冷凝,最终形成的热解液含水量高、成分复杂,作为化工原料和燃料的实际应用价值非常低。前人对污泥热解液的研究多集中在热解液的制取工况、产率^[4],热解油的主要成分、生成机理^[5-6],以及如何提高其产率、热值和品质等问题上^[7],鲜少关注其最终的利用与处理,仅有少量的蒸馏浓缩^[8]等研究报导。实际上,污泥热解液因化合物种类繁多,具有特殊的焦臭味,热值较低,且有一定毒性^[9],利用困难;而直接排放有害,需要处置。但因水分含量高,用焚烧手段处理成本高,亟需寻找合适的处理方式才能使热解技术得到广泛应用。

热解液含有大量有机物,具有能量回收价值。如果能采用厌氧消化的方式处理,则既处理了热解液、又回收了高品质的能源。Torri 等^[10]将 400℃热解温度下生成的玉米秸秆热解液去除焦油后与热解炭混合,加入接种液和其他养分,在 40℃下进行厌氧发酵,发现热解液抑制了厌氧发酵进程,但热解炭的添加能够降低这种抑制作用。Willner 等^[11]将木材闪速热解获得的热解油进行了厌氧消化试验,发现它们中的大部分有机组分减少了,包括一些有害成分,如苯酚。Hübner 等^[12]先对生物质进行厌氧发酵(40℃),再将沼渣进行热解,获得不同温度(330, 430, 530℃)的热解液,将其中水相部分循环回到厌氧发酵反应器中,发现水相热解液经厌氧发酵能产生甲烷,且其中的挥发性有机污染物(VOCS)含量也能降低到一定程度;并发现 330、430℃热解液的水相部分中 COD 和 TOC 的去除率都比 530℃高。Fabbri 等^[13]提出将生物质热

解产生的气、液、炭三组分均放入发酵罐进行厌氧发酵的构想,但是没有实施。尽管针对生物质热解液的厌氧发酵的相关研究有所报道,但污泥成分复杂,含 N 量更高,还存在重金属和含 Cl 有机物,关于其热解液厌氧发酵处理的研究尚未见报道。

本文首次将污泥热解液与牛粪进行了混合厌氧发酵(55℃)的研究。从热解温度、热解液的成分、厌氧发酵的产气特性、沼液成分变化等方面进行系统分析;以探究污泥热解液进行厌氧发酵处理的可能行,分析热解液中的有机污染物能否被降解,为污泥热解液的处理和利用提供一种新途径。牛粪是厌氧发酵的良好原料,因其自身携带菌种,有良好的发酵性能,可以促进厌氧发酵反应的快速启动^[14],因此选为和污泥热解液混合发酵的基础物质。

1 材料与方法

1.1 原料预处理及其特性

为了获得不同热解温度下的污泥热解液进行发酵试验,采用固定床热解炉,通过定量污泥分批多次热解的方式来获取污泥热解液。试验污泥取自上海市嘉定区某污水处理厂,于阳光房内曝晒一周,机械破碎,过筛并保留粒径小于 2.36mm 的颗粒。每次用量为 350g。实验时以氮气为载气,在升温速率 15~20℃/min 的条件下,设置热解终温分别为 250,350,450 和 550℃,并在终温下停留 30min,将挥发分子于冰水浴中冷凝来收集热解液(SS-PL,含水);各热解温度下获得的热解液均冷藏于 4℃的冰箱中待用。新鲜牛粪取自浙江省某农家自养牛场,过 4.75mm 筛,放入冰箱 4℃冷藏。接种液取自上海市杨浦区曲阳污水处理厂厌氧池。表 1 为用于制取热解液的污泥特性。表 2 是用于厌氧发酵的原材料的理化性质。

表 1 热解污泥的特性

Table 1 Properties of sewage sludge for pyrolysis

| 工业分析,wt(%) | | | | 元素分析,wt(%) | | | | |
|------------|-------|-------|------|------------|------|-------|------|------|
| 水分 | 挥发分 | 灰分 | 固定碳 | C | H | O | N | S |
| 8.84 | 36.70 | 60.42 | 2.87 | 12.36 | 2.48 | 20.56 | 1.89 | 2.28 |

表2 厌氧发酵原材料的特性

Table 2 Properties of all materials used in anaerobic digestion

| 发酵原料特性 | 牛粪 | 厌氧池污泥 | 对照组 | 不同生成温度的热解液 | | | |
|-----------|--------------|-------|-------|------------|-------|-------|-------|
| | | | | PL250 | PL350 | PL450 | PL550 |
| TS(%) | 21.83 | 2.47 | 24.87 | - | - | - | - |
| VS (%) | 85.08 | 99.99 | 22.27 | - | - | - | - |
| COD(mg/L) | 15360(mg/kg) | 2720 | 5381 | 21280 | 14080 | 10240 | 19200 |
| pH 值 | 7.14 | 7.40 | 6.96 | 9.21 | 9.64 | 9.60 | 9.37 |
| TOC | 36.64 | 37.44 | 36.88 | 78.84 | 79.39 | 75.56 | 80.18 |
| TN | 1.56 | 6.71 | 3.09 | 3.37 | 2.56 | 4.37 | 2.37 |
| C/N (%) | 23.49 | 5.58 | 11.94 | 23.39 | 31.08 | 17.28 | 33.83 |

1.2 实验设计与方法

实验研究设 3 批次,见表 3.每批次中各设 1 个对照组,其中空白对照(BC-0)仅有接种液,牛粪对照组仅牛粪和接种液混合(BC).第一批次考察 250~550℃ 的热解液加入接种液是否能进行厌氧发酵.第二批次以 250℃ 下生成的热解液 PL250 为例研究不同的热解液/牛粪混合比例对二者混合厌氧发酵的影响.第三批研究不同温度下的热

解液与牛粪在一定的混合比例下的厌氧发酵特性,研究热解温度对混合厌氧发酵的影响.每批实验中加入接种液 300g,热解液单独发酵时使用量为 5g;混合发酵时,牛粪添加量为 80g,热解液的添加量因实验研究要素不同而各异,见表 3.牛粪与接种液的接种方式是依据 F/I 为 2.0^[16]进行配比. F/I 是基于发酵原料与接种液的初始挥发性含固量(g VS)之比计算^[17],见式(1).

表3 实验工况设计

Table 3 Experimental design for the test

| 工况 | 接种液湿重(g) | 热解液(g):牛粪(g)(湿重) | F/I | C/N* | 平行样 | |
|-----------------|----------|------------------|-------|------|-------|---|
| 实验 I (55℃) | BC-0 | 300 | 0:0 | - | 5.58 | 3 |
| | PL250 | 300 | 5:0 | - | 12.76 | 3 |
| | PL350 | 300 | 5:0 | - | 15.86 | 3 |
| | PL450 | 300 | 5:0 | - | 10.30 | 3 |
| | PL550 | 300 | 5:0 | - | 16.97 | 3 |
| 实验 II (55℃) | BC | 300 | 0:80 | 2.0 | 11.94 | 3 |
| | PL250-5 | 300 | 5:80 | 2.0 | 13.98 | 3 |
| | PL250-10 | 300 | 10:80 | 2.0 | 15.40 | 3 |
| | PL250-15 | 300 | 15:80 | 2.0 | 16.45 | 3 |
| 实验 III (55℃) | BC | 300 | 0:80 | 2.0 | 11.94 | 3 |
| | PL250-5 | 300 | 5:80 | 2.0 | 13.98 | 3 |
| | PL350-5 | 300 | 5:80 | 2.0 | 14.65 | 3 |
| | PL450-5 | 300 | 5:80 | 2.0 | 13.21 | 3 |
| | PL550-5 | 300 | 5:80 | 2.0 | 14.84 | 3 |

注:*混合组分的C/N是测量C和N的含量后,根据文献[15]的计算方法得出.

$$F/I = \frac{\text{发酵原料(g VS)}}{\text{接种液(g VS)}} \quad (1)$$

图 1 是厌氧发酵的实验装置.

将原料装入容积为 500mL 的厌氧发酵反应

瓶内,混合均匀,于 55℃ 下进行厌氧消化.总 TS 约为 6.64%.除接种物外,其他各原料的碳氮比都在 15~33 之间,属于厌氧发酵合适的 C/N 比^[18-19]范围.每组设 3 个平行样品.实验开始前,先测厌氧瓶

的密封性,并用大流量纯氮排空 1min,最后将加好料的厌氧瓶放入恒温水浴摇床内,发酵温度设置为 $(55\pm 1)^\circ\text{C}$,以加快反应进程.摇床转速为 50r/min,每天摇晃 12h,并手动摇晃两次,共持续 30d.实验第 2、6、10、14、18、22、26、30d 定时取样测定相关气体和液体指标.

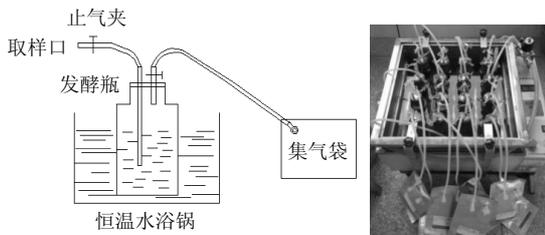


图 1 厌氧发酵实验装置

Fig.1 Schematic diagram of the anaerobic digestion experiment

1.3 测定指标及方法

污泥热解液用二氯甲烷萃取有机相,经孔径为 $0.22\mu\text{m}$ 的有机滤膜过滤后,采用 GCMS-QP2010 型气相色谱质谱联用仪 (Shimadzu, Japan) 测量分析.各原料的 TS 和 VS 均通过烘干减重法测得, pH 值采用精密 pH 计 (PHS-3C-01, 上海) 测得, TOC 和 TN 采用元素分析仪 (Elementer Vario EL III, Germany) 来测定.发酵产生的气体首先通过铝箔采样袋收集,再用蠕动泵 (BT100-1L, LongerPump, 英国) 和湿式气体流量计 (LML-1, 北京) 测量其体积.气体成分采用气相色谱 (6890N, Agilent Technologies) 测定.在反应过程中对发酵瓶中的液体取样测量其中的有机质变化.样品的可溶解部分先通过离心机 (TGLB-10E, 上海) 以 5000r/min 的转速离心 15min 后取上清液用去离子水稀释,测其总挥发性脂肪酸 (TVFA) 和溶解性化学需氧量 (SCOD).总碱度采用酸碱滴定法测定;总挥发性脂肪酸 (TVFA) 和各分量的浓度通过先用 $0.45\mu\text{m}$ 的有机滤膜过滤,再加 1/15 的磷酸酸化,最后用气相色谱 (6890N, Agilent Technologies) 来标定测量获得;而溶解性化学需氧量 (SCOD) 的测定采用重铬酸钾-微波消解器 (DL-801W, 青岛) 消解和硫酸亚铁铵滴定法获得.

2 结果与讨论

2.1 热解液的产量、成分与发酵特性

不同热解终温下的污泥热解液 (250、350、450、550 $^\circ\text{C}$ 下产生的热解液分别记为 PL250、PL350、PL450 和 PL550) 的产率分别为 23.06%、24.52%、26.19% 和 27.28%, 可见随温度升高有所增加,但是总体上增加不多.图 2 为其主要成分及其含量百分比,随着温度的升高,热解液成分变化明显,尤其是 PL250 和 PL350 间差异较大.

总体上,污泥热解液中的成分可划分为含氮化合物 (N-containing), 含氧化合物 (Oxygenates), 脂肪族化合物 (Aliphatics), 单环芳香族化合物 (Monoaromatics), 多环芳香族化合物 (PACs) 和杂环及复杂结构的大分子物质等其他类 (Others), 与此前报道的相似^[20].含氮化合物和单环芳香族化合物的含量百分比最高,分别在 24.20%~35.39% 和 33.15%~45.93% 范围内,二者之和达 70% 左右;且随着热解温度的升高,热解液中含氮化合物和含氧化合物的含量总体趋势在不断下降,单环芳香族化合物在不断上升,脂肪族化合物和多环芳香族化合物含量虽然不高,但其总体趋势也是随温度升高而升高的.

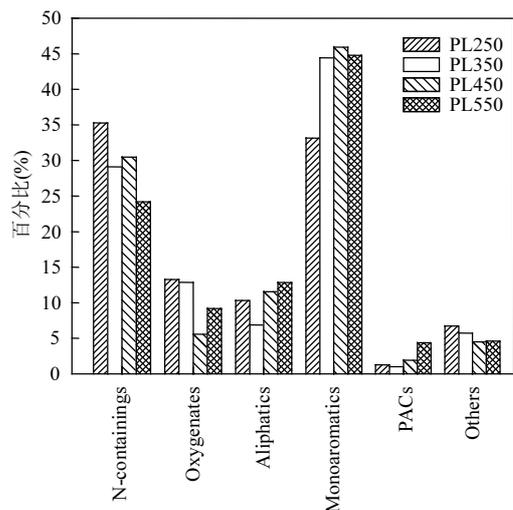


图 2 不同终温下的污泥热解液主要成分及其含量
Fig.2 The main ingredients and their concentration in SS-PLs produced at different pyrolysis temperatures

图 3 展示了污泥热解液厌氧发酵的产气特性. BC-0 组为单接种液的情形, PL250~PL550 组分别代表各温度下热解液接种后厌氧发酵的累计产气量. 可见, BC-0 组产气很少, PL350 热解液组的累计产气量最多, 达 63mL, 其他温度下的热解液的累计产气量在 46~52mL 之间; PL450 组相对较少; 这是因为热解液中有有机物大部分都有一定毒性, PL250 热解液主要含大分子物质, 难分解, 故产气量较少; 随热解温度的升高, 热解液中小分子有机物增多, 但单环和多环芳香类物质的浓度也增加, 抑制了发酵. 而 PL350 热解液因脂肪类较少, 多环芳香类也较少, 易分解物质相对较多, 因而产气略多.

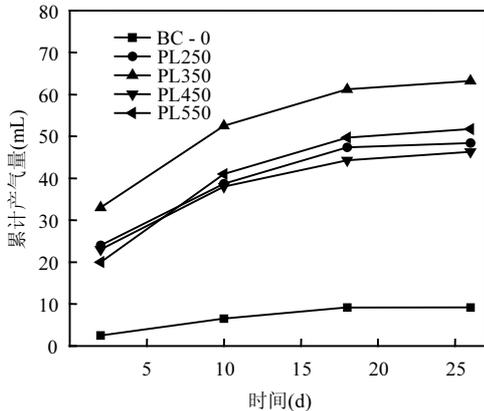
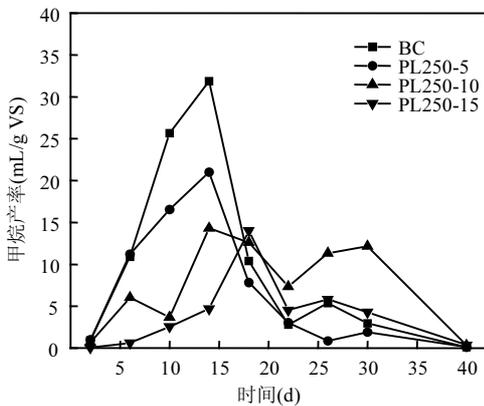


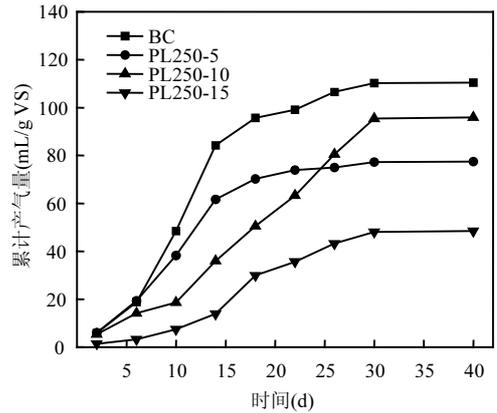
图 3 热解液接种后的发酵产气特性

Fig.3 Cumulative biogas yield of SS-PL digestion

2.2 污泥热解液与牛粪混合发酵的产气效果



(a) 甲烷产率



(b) 总产气量

图 4 热解液的比例对混合发酵产气的影响

Fig.4 The biogas at different PL ratios

因为污泥热解液单独厌氧发酵较难以进行, 因此尝试将污泥热解液与牛粪混合厌氧发酵. 以 PL250 为例, 当热解液以不同比例和牛粪混合厌氧发酵时, 过程中的产气曲线见图 4. 可见各组产甲烷的基本规律一致: 都是先达到一个最高峰, 然后下降, 后期会出现一个较小的次高峰.

图 4(a)中 BC 组、PL250-5 组和 PL250-10 组均在第 14d 达到各自的首个产甲烷高峰; 而 PL250-15 组在第 18d 达到产甲烷高峰, 不仅时间滞后, 且最高甲烷产率远低于对照组. 随着热解液比例的增加, 厌氧发酵的最高甲烷产率不断降低, 且存在时间上的滞后性. 另外, PL250-10 组在第 10d 甲烷产率出现短暂下降, PL250-15 组在前 14d 的甲烷产率都非常低, 可见热解液与牛粪的湿重比在 10/80~15/80 之间时, 在发酵初期对甲烷产率有负面影响, 热解液抑制了牛粪的厌氧发酵. 但是, PL250-10 组的第二产甲烷高峰为 12.16mL/g VS, 明显高于其他组, 表明菌种可能适应了热解液, 且可能分解了热解液中的有机质. 图 4(b)是热解液与牛粪混合厌氧发酵的累计产气量. 在初始阶段, BC 组和 PL250-5 组累计产气量增加较快, 而其它两组累计产气量缓慢增加. 产气中后期, BC 组和 PL250-5 组累计产气量增幅变小且趋于停滞, 而 PL250-10 和 PL250-15 组产气率一直慢速上升, 到 30d 左右才停滞; PL250-10 组最终累计产气量超出 PL250-5 组, 但是低于

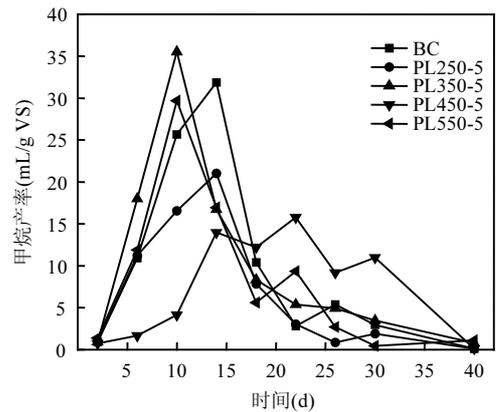
BC 组.总体上, PL250 热解液对牛粪的厌氧发酵产生抑制作用,且抑制作用随着热解液添加比例的增加而加强,但后期存在菌种适应现象,热解液可能为厌氧发酵提供养分.

图 5 为热解温度对热解液与牛粪混合发酵产气的影响.图 5(a)中 PL350-5 组和 PL550-5 组均在第 10d 达到首个甲烷产率高峰;对照组 BC、PL250 和 PL450 均在第 14d 达到首个甲烷产率高峰.各组第二甲烷产率高峰出现的时间也不尽相同.另外,PL450-5 组前 10d 甲烷产率一直都很低,直到 10d 以后才增多,在第 14~30d 产气率维持在 9.15~15.76mL/g VS 的范围内,后期产率才下降.因此,不同热解温度下得到的污泥热解液对牛粪的厌氧发酵的影响不尽相同:相比对照组 BC,PL350-5 和 PL550-5 在甲烷产率达到高峰的时间上提前;且 PL350-5 组甲烷产率的峰值也最高,其他各组最高甲烷产率均低于 BC 组.可见,厌氧菌种能够较快适应 350℃ 和 550℃ 的污泥热解液,尤其对 350℃ 热解液有较好的适应能力.

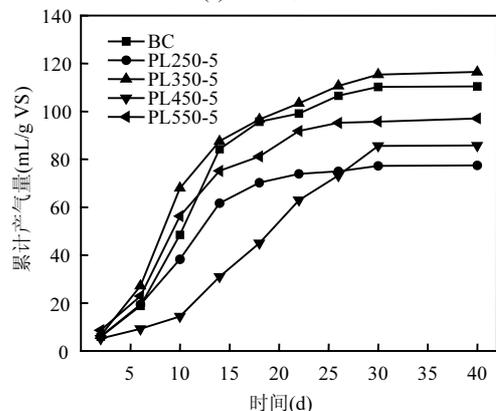
图 5(b)显示,PL350 组累计产气量曲线一直超过对照组 BC 的产气量;前 10d PL550-5 组产气量略高于 BC,但是后期降低.其余两组累计产气量一直比 BC 组低.PL450-5 组累计产气量前期增加缓慢,后期则发展迅速,甚至最后略超 PL250-5 组.PL350-5 组综合累计产气量最多,为 116.42mL/g VS;BC 组次之,为 110.36mL/g VS;其余依次为 PL550-5 组、PL450-5 组和 PL250-5 组.总体上,不同热解温度下得到的热解液的发酵产气特性不同:PL350 热解液易于降解产气,而其他温度下的热解液对牛粪发酵均有不同程度的干扰作用.

综上,污泥热解液与牛粪进行混合厌氧发酵时,热解液的加入比例和生成温度对牛粪的厌氧发酵影响各有不同.总体上 250℃ 的热解液中由于含氮化合物和含氧类物质含量较高,对牛粪的厌氧发酵表现出的抑制作用最强;而 450℃ 下的热解液由于单环芳香族化合物含量最高,也对牛粪的厌氧发酵有较强的抑制作用,说明含氮化合物、含氧类物质和单环芳香族化合物可能对产甲烷菌具有毒性或者抑制作用;并且热解液加入

量越多,初始阶段对厌氧发酵的抑制作用越强.单环芳香类化合物中的苯酚、多环芳香类化合物和其他复杂有机物的毒性也有报道^[9],这些物质对厌氧发酵的菌种既具有毒害作用,同时其分解也依赖于生物菌.本实验证实,350℃ 下的热解液的组成比例毒性相对较低、更容易被生物菌适应和降解.



(a) 甲烷产率



(b) 总产气量

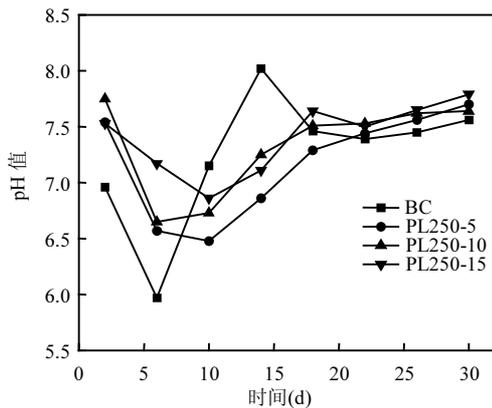
图 5 热解温度对混合发酵产气的影响

Fig.5 The biogas at different pyrolysis temperatures

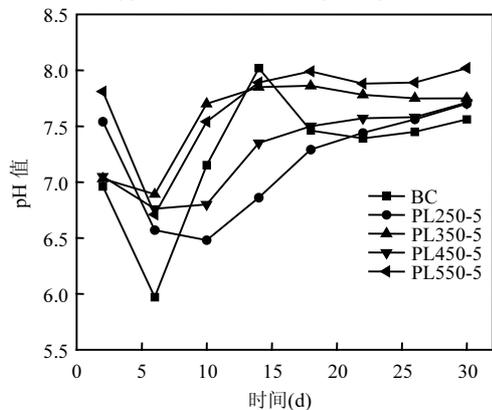
2.3 pH 值的变化

图 6 表示发酵过程中各组的 pH 值的变化.该变化趋势与其他常规厌氧发酵^[21-22]中正常进行中 pH 值的变化趋势一致:均为先降低后增加,后期保持稳定,第 6~10d 时 pH 值降到最低,最后在第 18d 及以后保持相对稳定.Elbesbishy 等^[22]指出:发酵初期 pH 值下降的原因是进入了水解

和酸化阶段,这种下降的趋势间接导致了初始阶段的总挥发性脂肪酸的增加.在整个发酵过程中,对照组 BC 的 pH 值最低谷为 5.97,之后又上升到最高峰值 8.02,后期维持在 7.39~7.46 之间.而各实验组的 pH 值变化幅度比 BC 组小,基本保持在 6.48~7.99 之间,可能是因为热解液自身的 pH 值在 9.21~9.64 之间,从一定程度上减缓了 pH 值降低的幅度,也可能抑制了水解和酸化过程的顺利进行.图 6(a)中各实验组的水解和酸化时间持续明显比 BC 组长久,但 pH 值变化幅度略小;图 6(b)中各组的水解酸化时间与 BC 组接近,但 pH 值变化幅度也略小于 BC 组.Mao 等^[23]通过实验得出,厌氧发酵中酸化阶段最佳 pH 值为 5.5~6.5,甲烷化阶段最佳为 6.5~8.2,证明本实验过程中 pH 值的变化在合理的范围内.



(a) 添加不同量热解液 (PL250)



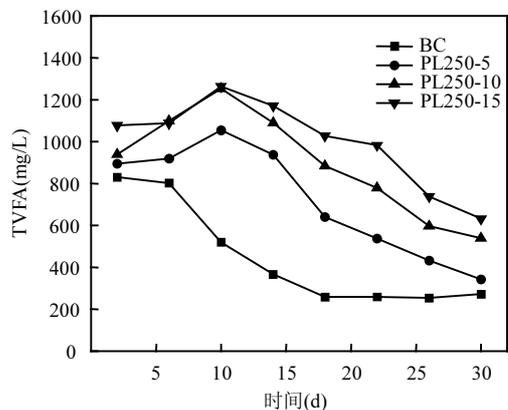
(b) 添加不同热解温度的热解液(5/80)

图 6 pH 值随发酵时间的变化规律

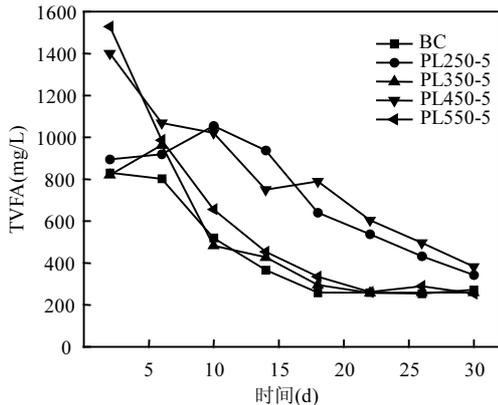
Fig.6 Variations of pH with the time

2.4 总挥发性脂肪酸(TVFA)的变化

在厌氧发酵中,总挥发性脂肪酸(TVFA)是很重要的参数,它的含量几乎决定着厌氧发酵是否能够顺利进行.TVFA 主要包括乙酸,丙酸,正丁酸,异丁酸,正戊酸和异戊酸,这几种酸总量的变化,尤其是乙酸和丁酸从一定程度决定着厌氧发酵的类型.图 7 显示总挥发性脂肪酸随着发酵时间的变化规律:随着时间的递增,各组的 TVFA 含量或者呈现先增大后降低的趋势或者呈现直接下降的趋势.该变化趋势与 Elbeshbishy 等^[22]和 Dhar 等^[24]的研究中 VFA 的变化趋势相似.图 7(a)中,各组初始 TVFA 为 831~1077mg/L,最终 TVFA 为 272~632mg/L,BC 组和 PL250-5 组的 TVFA 降幅较大,这与前文累计产气量中 BC 组和 PL250-5 组产气较多相呼应.图 6(b)中,PL550-5 和 PL450-5 组初始的 TVFA 含量较高,分别为 1528mg/L 和 1401mg/L,而其余 3 组的初始 TVFA 均在 850mg/L 左右;各组的最终 TVFA 在 254~382mg/L 之间,TVFA 的降幅均较大.发酵前期 TVFA 量增加是因为要先通过发酵底物的水解,产生可溶性有机物,后续出现 VFA 的下降是因为甲烷菌将 VFA 转化为了甲烷和二氧化碳.而 PL550-5 组和 PL450-5 组初始 TVFA 非常高,主要是因为 450℃ 和 550℃ 的热解液中含有部分 VFA 类物质或者可快速降解为 VFA 的物质,它们随后的快速降解证明污泥热解液可以被微生物降解.总体上,PL350-5 组和 PL550-5 组与 BC 组的最终 TVFA 量持平,说明这两者的 TVFA 均得到有效降解.



(a) 添加不同量热解液(PL250)



(b) 添加不同热解温度的热解液(5/80)

图 7 总挥发性脂肪酸随发酵时间的变化规律

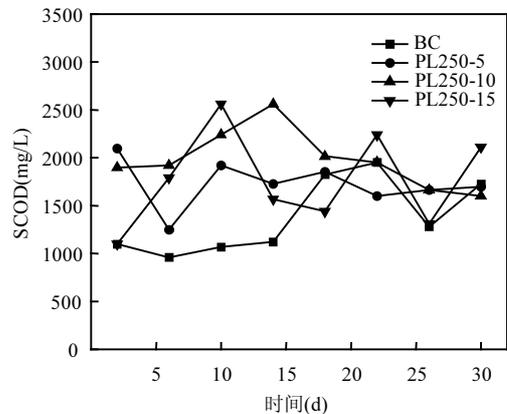
Fig.7 Variations of total volatile fatty acids in the system

2.5 溶解性化学需氧量(SCOD)的变化

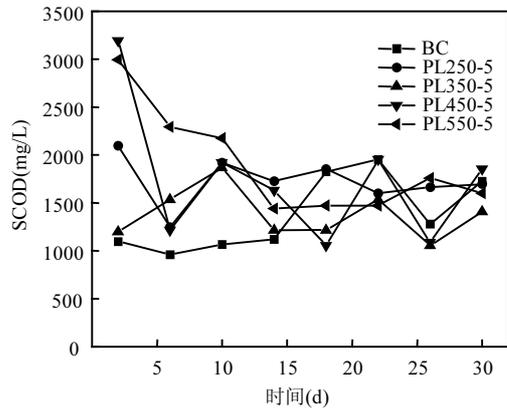
图 8 为各组溶解性化学需氧量(SCOD)随发酵时间的变化,可见发酵上清液中 SCOD 的变化没有明显规律.图 8(a)中,BC 组的 SCOD 浓度于前 14d 维持在较低水平;后期浓度增大.PL250-5 组的 SCOD 浓度基本呈现稳定中缓慢下降的趋势,中期略有波动,从初始 2097mg/L 降至最终的 1696mg/L;在第 6d 出现最低 SCOD 浓度 1248mg/L.PL250-10 组的 SCOD 浓度呈现先增加后降低的趋势;而 PL250-15 组的 SCOD 浓度出现多次较大波动,最低为 1098mg/L,最高为 2560mg/L.整体看来,各组的 SCOD 浓度维持在 1000~2500mg/L 之间.不同热解液的混合比例对 SCOD 的影响并不明显.

图 8(b)表示不同热解温度得到的热解液对发酵过程中 SCOD 变化的影响.各组的初始 SCOD 浓度有较大差异:PL550-5 组和 PL450-5 组初始值约为 BC 组和 PL350-5 组的 3 倍;而最终 SCOD 浓度在 1408~1856mg/L 之间.从整体趋势看来,PL550-5 组的 SCOD 浓度呈现先线性下降后维持稳定的趋势;PL450-5 组呈现先急剧下降后在一定范围内波动的趋势.PL250-5 组和 PL350-5 组的 SCOD 浓度均呈现在一定范围内波动的趋势.总体上,温度对热解液混合发酵的 SCOD 变化影响较大,最终 PL350-5 组的 SCOD 浓度最低.PL550-5 组和 PL450-5 组对应的

SCOD 快速下降的趋势说明这二者中的有机物也易于降解.



(a) 添加不同量热解液(PL250)



(b) 添加不同热解温度的热解液(5/80)

图 8 SCOD 随发酵时间的变化规律

Fig.8 Variations of soluble chemical oxygen demand in the system

3 结论

3.1 250~550℃下产生的污泥热解液接种后能实现厌氧发酵,PL350 热解液组产气最多,但是总体上产生的气体量很少.

3.2 以 PL250 热解液为例研究了热解液与牛粪以不同比例混合的厌氧发酵,发现该温度下的热解液对牛粪的厌氧发酵产生了抑制作用,表现为总产气量和甲烷产率均减少;随着热解液比例的增加,抑制作用增强.

3.3 不同终温获得的 4 种热解液与牛粪按较小

比例混合后厌氧发酵的研究表明:350℃下的热解液 PL350 与牛粪混合发酵的产气量略高于牛粪单独厌氧发酵,其余温度下的热解液均低于牛粪单独发酵,但是 PL550-5 组对应的挥发性脂肪酸的相对降解程度最大。

3.4 总体上污泥热解液可与牛粪以较小比例混合实现厌氧发酵处理,从产气量和最终有机物的降解情况来看,PL350 最合适与牛粪实现混合厌氧发酵处理。

参考文献:

- [1] Fonts I, Azuara M, Gea G, et al. Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009,85(1):184-191.
- [2] 李海英,张书廷,赵新华.城市污水污泥热解实验及产物特性 [J]. *天津大学学报*, 2006,39(6):739-744.
- [3] Gascó G, Blanco C G, Guerrero F, et al. The influence of organic matter on sewage sludge pyrolysis [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2005,74(1):413-420.
- [4] 常风民,王启宝,贾晋炜,等.城市污泥两段式催化热解制合成气研究 [J]. *中国环境科学*, 2015,35(3):804-810.
- [5] 何晶晶,邵立明,陈正夫,等.污水厂污泥低温热化学转化过程机理研究 [J]. *中国环境科学*, 1998,18(1):39-42.
- [6] 奉 华,张衍国,邱 天,等.城市污水污泥的热解特性 [J]. *清华大学学报:自然科学版*, 2001,41(10):90-92.
- [7] Kim Y, Parker W. A technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio-oil [J]. *Bioresource Technology*, 2008,99(5):1409-1416.
- [8] Mohan D, Pittman C U, Steele P H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review [J]. *Energy & Fuels*, 2006,20(3): 848-889.
- [9] Cordella M, Torri C, Adamiano A, et al. Bio-oils from biomass slow pyrolysis: a chemical and toxicological screening [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012,231:26-35.
- [10] Torri C, Fabbri D. Biochar enables anaerobic digestion of aqueous phase from intermediate pyrolysis of biomass [J]. *Bioresource Technology*, 2014,172:335-341.
- [11] Willner T, Scherer P, Meier D, et al. Vergärung von flash-pyrolyseöl aus holz zu biogas [J]. *Chemie Ingenieur Technik*, 2004,76(6):838-842.
- [12] Hübner T, Mumme J. Integration of pyrolysis and anaerobic digestion—use of aqueous liquor from digestate pyrolysis for biogas production [J]. *Bioresource Technology*, 2015,183:86-92.
- [13] Fabbri D, Torri C. Linking pyrolysis and anaerobic digestion (Py-AD) for the conversion of lignocellulosic biomass [J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2016,38:167-173.
- [14] Bueno I C S, Cabral Filho S L S, Gobbo S P, et al. Influence of inoculum source in a gas production method [J]. *Animal Feed Science and Technology*, 2005,123:95-105.
- [15] Mei Z, Liu X, Huang X, et al. Anaerobic mesophilic codigestion of rice straw and chicken manure: effects of organic loading rate on process stability and performance [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2016,179(5):846-862.
- [16] Kafle G K, Bhattarai S, Kim S H, et al. Effect of feed to microbe ratios on anaerobic digestion of chinese cabbage waste under mesophilic and thermophilic conditions: biogas potential and kinetic study [J]. *Journal of Environmental Management*, 2014, 133:293-301.
- [17] Kafle G K, Kim S H. Effects of chemical compositions and ensiling on the biogas productivity and degradation rates of agricultural and food processing by-products [J]. *Bioresource Technology*, 2013,142:553-561.
- [18] Zhang C, Xiao G, Peng L, et al. The anaerobic co-digestion of food waste and cattle manure [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 129:170-176.
- [19] Cavinato C, Fatone F, Bolzonella D, et al. Thermophilic anaerobic co-digestion of cattle manure with agro-wastes and energy crops: comparison of pilot and full scale experiences [J]. *Bioresource Technology*, 2010,101(2):545-550.
- [20] Yu G, Feng Y, Chen D, et al. In situ reforming of the volatile by char during sewage sludge pyrolysis [J]. *Energy & Fuels*, 2016.
- [21] Zhang C, Xiao G, Peng L, et al. The anaerobic co-digestion of food waste and cattle manure [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 129:170-176.
- [22] Elbeshbishy E, Nakhla G. Batch anaerobic co-digestion of proteins and carbohydrates [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 116:170-178.
- [23] Mao C, Feng Y, Wang X, et al. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015,45:540-555.
- [24] Dhar H, Kumar P, Kumar S, et al. Effect of organic loading rate during anaerobic digestion of municipal solid waste [J]. *Bioresource Technology*, 2016,217:56-61.

作者简介: 杨 敏(1991-),女,甘肃靖远人,同济大学机械与能源工程学院硕士研究生,主要研究方向为废弃物热处置及资源化。